

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗОВ ФАНТАЗИЙНОГО КРАСНОГО ЦВЕТА

Изобретение относится к области обработки (облагораживания) алмазов для придания им различной цветовой окраски, в частности придания природным алмазам уникального фантазионого красного цвета, и может найти применение в ювелирной промышленности.

Известен способ получения алмазов красно-желтых и черного оттенков, основанный на принципе цветового наложения, т.е. получение желаемого цвета смешением в образце природного цвета с «нанесенным» путем воздействия потоком электронов в интервале $5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и отжигом при температуре 300-1900°C в течение времени от 30 мин. до нескольких часов, как при атмосферном давлении, так и в сверхвысоком вакууме или с импульсным нагревом. Процесс повторяют неоднократно для получения нужной цветности (RU 2145365 C1, 10.02.2000).

Современная общепринятая физическая классификация алмазов на типы описана в большом количестве научной литературы (например, Walker John Optical absorption and luminescence in diamond - Reports on Progress Physics, 1979, v.42) и подразделяет алмазы на четыре типа:

-Па- малоазотистые алмазы. Основные классификационные признаки: отсутствие поглощения в инфракрасной области спектра, ярко выраженный край фундаментального поглощения в ультрафиолетовой области спектра при 225 нм. Алмазы этого типа достаточно редки, их содержание не превышает 2% от общей массы природных алмазов;

-Пв- голубые полупроводниковые алмазы. Содержат еще меньше азота, чем алмазы Па. Голубая окраска и полупроводниковые свойства обусловлены примесью бора. Форма вхождения бора - изолированный атом в позиции замещения;

-Ia- наиболее распространенный тип природных алмазов (до 98%), содержащих до 0,3 атомных процентов азота. Наиболее часто

встречаемыми формами вхождения примесного азота являются дефекты А, представляющие собой тесную азотную пару в соседних узлах кристаллической решетки, и дефекты В1, представляющие собой четыре атома азота вокруг вакансии;

5 -Ib- наиболее редко (менее 0,2%) встречающиеся в природе алмазы и составляют большинство синтетических алмазов. Содержат изолированные атомы азота (дефекты С) как примесь замещения в количестве до 0,05 атомных процентов (примерно 5 - 6 ppm). Полоса поглощения, связанная с дефектами С, начинается в видимой области, 10 около 500 нм, и усиливается в сторону коротких длин волн, обуславливая желтую окраску алмазов типа Ib.

Известно, что для придания алмазу различных оттенков красного цвета среди всего многообразия природных алмазов с помощью методов оптической спектроскопии выделяют кристаллы, содержащие часть 15 примесного азота в виде изолированных атомов замещения (дефектов С). По физической классификации алмазов на типы такие кристаллы могут быть отнесены либо к типу Ib, либо к смешанным типам Ia+Ib или Ib+Ia. В работе (Collins A.T. Migration of nitrogen in electron irradiated typed Ib diamond - J. Phys. C: Solid State Phys., 1978, v.11, 10, L417-L422) 20 описаны фундаментальные процессы трансформации дефектов в кристаллической решетке алмаза типа Ib при их облучении потоком высокоэнергетических электронов ($10^{22} \text{ м}^{-2}/\text{2МэВ}$) и последующего отжига в вакууме (800°C , 2 час.). В процессе облучения возникает большое количество первичных радиационных дефектов: вакансий и 25 интерстиций. Последующий высокотемпературный отжиг в вакууме обеспечивает получение устойчивых N-V центров окраски, представляющих собой изолированные атомы азота в позиции замещения с вакансиями в соседних узлах кристаллической решетки. Такие дефекты имеют поглощение в красной области спектра при

длинах волн менее 640 нм (1,945 эВ) и обуславливают различной интенсивности красную окраску кристаллов алмаза.

Известен способ получения пурпурного алмаза на основе синтетического алмаза. (US 4950463 A, 21.08.1990). Согласно данного способа синтетический алмаз типа Ib с содержанием азота в виде дефектов С в диапазоне $8 \cdot 10^{17}$ - $1,4 \cdot 10^{19}$ ат/см³ (или от 4,5 до 80 ppm) облучают потоком электронов в диапазоне $5 \cdot 10^{16}$ - $2 \cdot 10^{18}$ см⁻² при 2-4 МэВ с последующим отжигом в вакууме не менее 10^{-2} Торр при температуре 800-1100°С в течение более 20 час. Получают кристаллы пурпурного алмаза с N-V центрами окраски, имеющими поглощение в диапазоне 500-640 нм при пике 570 нм.

Однако, как установлено из анализа спектров возбуждения люминесценции в работе Винса В.Г. (Спектроскопия оптически активных дефектов в синтетическом алмазе - Автореф.дисс.кан.физ.-мат.наук, Минск, 1989, 21с.), N-V центры поглощают в диапазоне 400-640 нм. И это поглощение в алмазах типа Ib накладывается на поглощение дефектов С, начинающееся и возрастающее при длинах волн менее 500 нм. В итоге суммарный спектр поглощения алмаза типа Ib с N-V центрами лежит в диапазоне длин волн 400-640 нм.

Задачей изобретения является создание такого способа получения алмаза фантастического красного цвета, который позволял бы в кристаллической решетке природного алмаза типа Ia получать устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн 400—640 нм.

Для этого используют кристаллы природного алмаза типа Ia и в его кристаллической решетке формируют изолированные атомы азота в позиции замещения-дефекты С, облучают высокозергетическим потоком электронов и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме. При этом природный алмаз типа Ia содержит примесь азота в

виде дефектов А или является высокоазотистым и содержит примесь азота в виде дефектов А или В1 с концентрацией более 800 ppm.

Природный алмаз типа Ia, содержащий примесь азота в виде дефектов А, предварительно подвергают в аппарате высокого давления 5 высокотемпературному отжигу при температуре более 2150°C и стабилизирующем давлении 6,0 - 7,0 Gpa (так называемой НРНТ-обработке), затем облучают высокоэнергетическим потоком электронов $5 \times 10^{15} - 5 \times 10^{18}$ см⁻², предпочтительно 10¹⁸ см⁻², при 2 - 4 МэВ и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре 10 не менее 1100°C.

Природный высокоазотистый алмаз типа Ia, содержащий примесь азота в виде дефектов А или В1 с концентрацией более 800 ppm, обрабатывают высокоэнергетическим потоком частиц, например электронов, с дозой облучения более 10¹⁹ см⁻² и подвергают 15 высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре не менее 1100°C.

Наши экспериментальные данные указывают, что при НРНТ-обработке природного алмаза типа Ia, содержащего примесь азота в виде дефектов А (пара азота в соседних узлах кристаллической решетки), при 20 температуре более 2150°C имеет место диссоциация примерно 15-20% дефектов А с образованием, наряду с другими дефектами, дефектов С в концентрации не менее 10 ppm. Как показали предшествующие исследования, приведенные в работе Винса В.Г. (Изменение цвета коричневых природных алмазов под действием высоких давлений и 25 температур - Записки Всероссийского Минералогического общества, 2002, 4, стр.112-119), при более низких температурах НРНТ-обработки (менее 2150°C) диссоциация дефектов А и, соответственно, образование дефектов С не происходит. Дефектов С, образующихся при температурах НРНТ-обработки более 2150°C, вполне достаточно, чтобы

в ходе последующего за НРНТ-обработкой облучением потоком электронов и высокотемпературным отжигом алмазов в вакууме, образовались устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн 400-640 нм и обеспечивающие 5 алмазу различные оттенки фантазийного красного цвета.

Механизм появления в кристаллической решетке алмаза дефектов С при облучении природного высокоазотистого алмаза типа Ia, содержащего примесь азота в виде дефектов А (пара азота в соседних узлах кристаллической решетки) или В1(четыре атома азота вокруг 10 вакансии) с концентрацией более 800 ppm, большими дозами высокоэнергетических частиц, например электронов, связан со смещением атомов азота, входящих в состав дефектов А и В1, в межузельное положение. В процессе последующего за облучением высокотемпературного отжига межузельные атомы азота аннигилируют 15 с вакансиями, образуя изолированные атомы азота в позиции замещения, т.е. дефекты С. Также наблюдалось поглощение в узкой полоске 1346 см⁻¹, обусловленное дефектами С. То есть, в кристаллической решетке алмаза, наряду с междуузельными атомами азота появляются и изолированные атомы азота в позиции замещения - дефекты С. 20 Концентрация дефектов С составляет при этом около 5 ppm. Затем, образовавшиеся таким образом, дефекты С захватывают вакансии, образуя устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн не более 640 нм и обеспечивающие алмазу различные оттенки фантазийного красного 25 цвета.

Все изменения в наборе и концентрации оптически активных дефектов, таких как: А, В1, С, Н3, Н3 и N-V центры окраски, в кристаллической решетке алмаза определялись по интенсивности соответствующих полос поглощения в инфракрасной, видимой и

ультрафиолетовой областях спектра.

Примеры способа получения алмазов фантастического красного цвета.

Пример 1. Используют кристалл природного алмаза, массой 1,84
5 карата, изначально содержащий примесный азот в форме дефектов А с концентрацией 92 ppm, и дефектов В1 с концентрацией 258 ppm. В спектрах инфракрасного поглощения также наблюдались полосы 1370cm^{-1} и 1430 cm^{-1} , обусловленные "плейтлитсами" и узкая линия 3107 cm^{-1} , обусловленная примесными водородными дефектами. В
10 видимом диапазоне спектра, при длинах волн менее 650 нм, наблюдался монотонный рост поглощения в сторону коротких длин волн. Наблюдались слабые системы поглощения 415 нм и 503 нм, обусловленные дефектами N3 и H3. По виду спектров поглощения и набору примесных дефектов, кристалл однозначно соответствовал
15 алмазам типа Ia. Алмаз подвергают НРНТ-обработке в аппарате высокого давления при температуре 2150°C и давлении 7 ГПа в течение 10 минут. В ходе НРНТ-обработки концентрация дефектов А уменьшилась до 71 ppm, концентрация дефектов В1 осталась на прежнем уровне и образовалось около 20 ppm дефектов С.
20 Интенсивность поглощения, связанного с "плейтлитсами", уменьшилась в три раза. Поглощения, связанного с примесным водородом, больше не наблюдалось. В видимом диапазоне спектра наблюдался рост поглощения при длинах волн менее 550 нм. Край пропускания находился при 423 нм. В спектрах присутствовали
25 системы: 503 нм - очень слабой интенсивности и 990 нм в ближней инфракрасной области. Цвет кристалла после НРНТ-обработки стал зеленовато-желтым. По набору примесных дефектов кристалл уже определялся как алмаз смешанного Ia+Ib типа. Затем кристалл облучают электронами энергией 3,0 МэВ и дозой 10^{18} cm^{-2} . Облучение с такими

параметрами создает в кристаллической решетке алмаза около 10 ppm вакансий, что совпадает с данными полученными на синтетических алмазах, приведенным в работе Винса В.Г. (Изменение цвета синтетических алмазов вследствие облучения быстрыми электронами и 5 последующего отжига) - Вестник Геммологии, 2002, 2(5), с.19-33). Цвет кристалла после облучения был непрозрачный темно-зеленый. Затем алмаз помещают в вакуумированную кварцевую ампулу, в которой его отжигают в течение 24 часов при температуре 1100°C. В процессе отжига, за счет миграции вакансий и их захвата изолированными 10 атомами азота, в кристалле образовалось от 1,5 до 2,0 ppm N-V центров окраски. Поглощение N-V центров окраски, наблюдаемое при длинах волн менее 640 нм, с максимумом при 570 нм, накладывается на исходное (до облучения быстрыми электронами и последующего отжига) поглощение с краем пропускания при 423 нм, что обуславливает 15 конечный цвет кристалла алмаза, который определяется как интенсивный фантазийный пурпурно-красный.

Пример 2. Используют кристалл природного алмаза массой 2,948 карата, содержащий дефекты А, с концентрацией, не позволявшими записать спектры инфракрасного поглощения. От него отшливают 20 образец массой 0,236 карат, и из этого образца изготавливают две плоскопараллельные пластинки толщиной 0,2 и 0,3 мм. Концентрация дефектов А в обеих пластинках составила около 800 ppm. В спектрах инфракрасного поглощения наблюдалась одна система полос, с наиболее 25 интенсивной полосой 1282 см^{-1} , характерной для алмазов типа Ia, содержащих дефекты А. Край поглощения находился в ультрафиолетовой области спектра при 300 нм. Поглощение в видимом диапазоне отсутствовало. Затем обе пластинки облучают потоком высокоэнергетичных электронов ($3,0 \text{ МэВ}, 10^{19} \text{ см}^{-2}$). В процессе облучения пластинки стали полностью черного непрозрачного цвета.

После облучения пластинки отжигают в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре около 1100°С в течение 24 часов. Отжиг восстановил прозрачность обоих пластинок, придав им интенсивный фантазийный фиолетово-красный цвет. В спектрах инфракрасного поглощения, помимо системы полос, связанной с дефектами А, наблюдалось поглощение в полосе 1450 см⁻¹, которая связывается с проявлением в спектрах одиночного междоузельного атома азота, что описано и для кристаллов синтетического алмаза в работе Малоголовец В.Г. (Изучение примесного состава и реальной структуры синтетических алмазов спектроскопическими методами) - Автореферат диссертации к.ф.-м.н., Киев, ИПМ АН УССР, 1979, 21 с.). Также наблюдалось поглощение в узкой полосе 1346 см⁻¹, обусловленное дефектами С. То есть, в кристаллической решетке алмаза, наряду с междоузельными атомами азота появились и изолированные атомы азота в позиции замещения (дефекты С). Концентрация дефектов С составила при этом около 5 ppm и в видимом диапазоне спектра появилась интенсивная система поглощения 640 нм, свидетельствующая об образовании N-V центров окраски. После окрашивания обоих пластинок в красный цвет, аналогичные технологические процедуры были сделаны и с оставшимся большим образцом алмаза массой 2,712 карата. Он также изменил свой цвет с первоначально прозрачного на интенсивный фантазийный фиолетово-красный.

Таким образом, предлагаемый способ может найти применение для получения алмазов фантазийного красного цвета, пригодных для изготовления бриллиантов. По данному способу можно обрабатывать (облагораживать) все природные алмазы типа Ia, не содержащие в исходном состоянии примесь азота в форме дефектов С, но имеющие в любых концентрациях примесь азота в виде дефектов А и/или В1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения алмазов фантазийного красного цвета с устойчивыми N-V центрами окраски, поглощающими в диапазоне длин волн 400-640 нм, путем облучения потоком электронов и отжига при температуре не менее 1100°C в вакууме, отличающийся тем, что

5 используют природный алмаз типа Ia и в его кристаллической решетке формируют изолированные атомы азота в позиции замещения -дефекты С - путем высокотемпературной обработки в аппарате высокого давления при температуре более 2150°C при стабилизирующем давлении 6,0-7,0 Gpa, осуществляемого перед облучением

10 высокоэнергетическим потоком электронов с дозой $5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при 2-4 МэВ при использовании алмазов, содержащих дефекты A, или путем облучения высокоэнергетическим потоком электронов с дозой облучения более 10^{19} см^{-2} при использовании высокоазотистых

15 природных алмазов, содержащих более 800 ppm примесей азота в виде дефектов A или B1.